

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
15. November 2001 (15.11.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 01/85611 A1**

- (51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C01B 17/79, B01J 23/847, 23/843 (74) Gemeinsamer Vertreter: MG TECHNOLOGIES AG; Bockenheimer Landstrasse 73-77, 60325 Frankfurt am Main (DE).
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/04503 (81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.
- (22) Internationales Anmeldedatum: 20. April 2001 (20.04.2001) (84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität: 100 23 178.0 11. Mai 2000 (11.05.2000) DE
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): MG TECHNOLOGIES AG [DE/DE]; Bockenheimer Landstrasse 73-77, 60325 Frankfurt am Main (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): ANASTASJEVIC, Nikola [YU/DE]; Zum Niddersteg 11, 63674 Altenstadt (DE). WERNER, Dietrich [DE/DE]; Lindenweg 13, 64409 Messel (DE). RUNKEL, Marcus [DE/DE]; Schmiedgasse 1, 55288 Partenheim (DE). LAIBACH, Stefan [DE/DE]; Auerfeldstrasse 3, 60389 Frankfurt am Main (DE). WINKLER, Egon [DE/DE]; Kapellenstrasse 26, 65439 Flörsheim (DE). HOLLNAGEL, Achim [DE/DE]; Unterster Zwerchweg 40, 60599 Frankfurt am Main (DE).
- Veröffentlicht:  
— mit internationalem Recherchenbericht  
— vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen
- Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: METHOD FOR THE CATALYTIC CONVERSION OF GASES WITH A HIGH SULFUR DIOXIDE CONTENT

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUM KATALYTISCHEN UMSETZEN VON GASEN MIT HOHEM GEHALT AN SCHWEFELDIOXID

(57) Abstract: A gas mixture containing molecular oxygen and 15 to 60 vol. % SO<sub>2</sub> flows through a first catalyst layer containing a catalyst containing vanadium pentoxide and immediately afterwards, through a second catalyst layer containing a catalyst containing iron. Said gas mixture is guided into the first catalyst layer at an entry temperature of 350 to 600 °C, said first catalyst layer containing a granular V2O5 catalyst and 20 to 80 wt. % catalytically inactive inert material. Immediately afterwards, the gas mixture is guided into the second catalyst layer at a temperature of 500 to 750 °C. The catalyst in the second catalyst layer preferably contains 3 to 30 wt. % arsenic oxide. The result is preferably a product gas containing SO<sub>3</sub> with a SO<sub>2</sub>:SO<sub>3</sub> volume ratio of at most 0.1.

(57) Zusammenfassung: Ein Gasgemisch mit molekularem Sauerstoff und 15 bis 60 Vol.-% SO<sub>2</sub> strömt durch eine erste Katalysatorschicht, welche einen Vanadumpentoxid enthaltenden Katalysator enthält, und unmittelbar anschliessend durch eine zweite Katalysatorschicht, welche einen Eisen enthaltenden Katalysator enthält. Das Gasgemisch wird mit einer Eintrittstemperatur von 350 bis 600 °C in die erste Katalysatorschicht geleitet, die einen körnigen V2O5-Katalysator und 20 bis 80 Gew.-% katalytisch inaktives Inertmaterial enthält. Direkt anschliessend wird das Gasgemisch mit einer Temperatur von 500 bis 750 °C in die zweite Katalysatorschicht geleitet. Vorzugsweise enthält der Katalysator der zweiten Katalysatorschicht 3-30 Gew.-% Arsenoxid. Man erzeugt ein SO<sub>3</sub>-haltiges Produktgas mit einem Volumenverhältnis SO<sub>2</sub> : SO<sub>3</sub> von höchstens 0,1.

WO 01/85611 A1

VERFAHREN ZUM KATALYTISCHEN UMSETZEN VON GASEN MIT HOHEM GEHALT AN SCHWEFELDIOXID

### Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum katalytischen Umsetzen eines Gasgemisches, welches Sauerstoff und 15 bis 60 Vol. %  $\text{SO}_2$  enthält, bei Temperaturen im Bereich von 350 bis 800 °C beim Hindurchströmen durch eine erste Katalysatorschicht, welche einen Vanadiumpentoxid enthaltenden Katalysator enthält, und unmittelbar anschließend durch eine zweite Katalysatorschicht, welche einen Eisen enthaltenden Katalysator enthält, zum Erzeugen eines  $\text{SO}_3$ -haltigen Produktgases mit einem Volumenverhältnis von  $\text{SO}_2$  zu  $\text{SO}_3$  von höchstens 0,1. Das  $\text{SO}_3$ -haltige Produktgas kann auf konventionelle Weise zu Schwefelsäure weiter verarbeitet werden.

Ein hoher  $\text{SO}_2$ -Gehalt im umzusetzenden Gasgemisch führt am Katalysator zu hohen Temperatursteigungen, da die  $\text{SO}_2$ -Oxidation eine stark exotherme Reaktion ist. Die konventionellen Katalysatoren auf Vanadiumbasis sind bei den resultierenden hohen Temperaturen thermisch instabil, so dass

man üblicherweise  $\text{SO}_2$ - Konzentrationen von nur etwa 10 bis 12 Vol. % zulässt.

Um auch Gase mit höherem  $\text{SO}_2$ - Gehalt verarbeiten zu können, wird in der DE- Auslegeschrift 2213580 vorgeschlagen, die Umsetzung zunächst teilweise an einem V2O5- Katalysator durchzuführen und das Gas dann ohne Zwischenkühlung durch ein Bett eines Eisenoxid-Katalysators zu leiten. Nach Kühlung soll das Gas dann durch mindestens ein weiteres Katalysatorbett geführt werden. Dieses Verfahren ist relativ aufwendig. Das im DE 198 00 800 A1 beschriebene Verfahren arbeitet mit einem speziellen, thermisch stabilen Eisenkatalysator, dem eine vanadiumhaltige Zündschicht vorgeschaltet sein kann.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, die bekannten Verfahren weiter zu entwickeln, und ein kostengünstiges Verfahren bereitzustellen, das in der Praxis robust arbeitet. Insbesondere sollen sich die Katalysatoren thermisch stabil verhalten und auch gegen Verunreinigungen im Gas unempfindlich sein.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe beim eingangs genannten Verfahren dadurch gelöst, dass man das Gasgemisch mit einer Eintrittstemperatur von 350 bis 600 °C in die erste Katalysatorschicht leitet, dass die erste Katalysatorschicht körnigen V2O5- Katalysator und 20 bis 80 Gew. % katalytisch inaktives Inertmaterial enthält, und dass man das Gasgemisch mit einer Temperatur von 500 bis 750 °C in die zweite Katalysatorschicht leitet.

Beim erfindungsgemäßen Verfahren arbeitet man in der ersten Katalysatorschicht mit einem in der Aktivität abgeschwächten, z.B. verdünnten Katalysator, womit der Temperaturanstieg begrenzt wird. Das hierfür wichtige katalytisch inaktive Inertmaterial kann im Katalysatorbett als inerte Füllkörper (z.B. auf  $\text{SiO}_2$ -

Basis) vorliegen, oder es kann bereits in die Katalysatorkörner integriert sein. Das diese erste Katalysatorschicht verlassende Gas tritt direkt und ohne Zwischenkühlung mit einer Temperatur von 500 bis 750 °C und vorzugsweise 550 bis 680 °C in die zweite Katalysatorschicht ein.

Der Katalysator der zweiten Katalysatorschicht hat einen Träger auf Basis  $\text{SiO}_2$ , das sich inert verhält, und er enthält, bezogen auf die Gesamtmasse des Katalysators, als aktive Komponenten 3 bis 30 Gew.-% Eisenoxid und 3 bis 30 Gew.-% Arsenoxid ( $\text{As}_2\text{O}_3$ ). Dabei ist es für die Konstanz der Aktivität vorteilhaft, wenn mindestens 20 Gew.-% und vorzugsweise mindestens 40 Gew.-% des Arsenoxids als Eisenarsenat ( $\text{FeAsO}_4$ ) gebunden sind.

Es wurde gefunden, dass Arsen eine wichtige Aktivkomponente ist, welche die Aktivmasse des eisenhaltigen Katalysators stabilisiert und auch das nachteilige Kristallwachstum von  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ganz oder weitgehend verhindert. Für einen im Dauerbetrieb konstant hohen Umsatz des  $\text{SO}_2$  zu  $\text{SO}_3$  bei ausreichend vorhandenem  $\text{O}_2$  ist es nämlich vorteilhaft, wenn ein gewisser Anteil des Eisens im Katalysator der zweiten Katalysatorschicht in einer amorphen Struktur gebunden ist, z.B. mindestens 10% des Eisens. Diese amorphe Struktur besteht aus verschiedenen Eisenoxid- und - Sulfatphasen

Der erfindungsgemäß zu verwendende eisenhaltige Katalysator enthält Arsen und er ist dadurch unempfindlich auch gegen einen hohen Arsengehalt im zu verarbeitenden Gas. Dies ist für die Praxis wichtig, denn auf übliche andere Katalysatoren wirkt Arsen als Katalysatorgift und verschlechtert auf Dauer deren Aktivität.

Beispiel:

Im Labor wurden zunächst Varianten A und B eines eisenhaltigen Katalysators hergestellt:

Als Ausgangsmaterial dient ein kommerzielles  $\text{SiO}_2$ -Katalysator-Trägermaterial (Hersteller: BASF) in Röhrenform mit 10 mm Aussendurchmesser und Längen im Bereich von 10 bis 20 mm. Es besitzt eine gute thermische Stabilität bis 1000 °C und eine BET-Oberfläche von etwa 1000  $\text{m}^2/\text{g}$ . Der Druckabfall der Trägermaterial-Schüttung beträgt 2 bis 3 mbar pro m Schütthöhe. Die Zusammensetzung der Katalysatoren ergibt sich aus der nachfolgenden Tabelle 2.

Katalysator A (ohne Arsen):

30 g des  $\text{SiO}_2$ -Trägers werden zu einer Lösung von 5,08 g  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  in 100 mm Wasser gegeben. Nach einer 10 minütigen Einwirkzeit mit gelegentlichem Schütteln des Behälters wird das Trägermaterial aus der Lösung genommen und in einem Trockenschrank bei 105 °C 3 Stunden lang getrocknet. Dieser Tränkvorgang wird 3 Mal wiederholt.

Katalysator B (mit Arsen):

Zunächst wird eine Lösung aus 6 g  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  in 200 ml Wasser hergestellt. Durch Zugabe von 4 g  $\text{As}_2\text{O}_3$  wird Eisenarsenat ausgefällt. 50 g des  $\text{SiO}_2$ -Trägers werden anschließend in der Suspension unter gelegentlichem Schütteln des Behälters 10 Min. lang getränkt. Das Trägermaterial wird dann in einem Trockenschrank bei 105 °C 3 Stunden lang getrocknet, der Tränkvorgang wird 5 Mal wiederholt, bis die gesamte Suspension aufgebraucht ist.

#### Beispiel 1:

Im Labor wurden der Katalysator A und B getestet:

Als Versuchsreaktor diente ein Quarzglasreaktor. Mit einer Schüttdichte von 0,35  $\text{g}/\text{m}^3$  wurde der Reaktor bis zu einer

Schütthöhe vom 2-fachen Innendurchmesser  $d$  *des* Quarzglasreaktors gefüllt. Ein Thermoelement befand sich in der Mitte der Katalysatorschüttung mit einem Abstand zum Gaseintritt von  $0,15 d$ . Die Gasversorgung von  $\text{SO}_2$ ,  $\text{O}_2$  und  $\text{N}_2$  erfolgte über 3 Massendurchflussregler. Nach einer Gasmischkammer wurde das Gas am Außenmantel des Reaktors aufgeheizt und durchströmte von unten die Katalysatorschüttung. Am Reaktoraustritt wurde das Gas bei Raumtemperatur über 3 Schwefelsäure- Waschflaschen zur  $\text{SO}_3$ -Absorption und danach durch Gasanalysatoren für  $\text{O}_2$  und  $\text{SO}_2$  geführt.

Für alle Versuche war die Verweilzeit konstant. Dies ergab einen Volumenstrom von 68 l/h. Die Zusammensetzung des Eintrittsgases betrug 20 Vol. %  $\text{SO}_2$ , 16 Vol. -%  $\text{O}_2$  und 64 Vol. %  $\text{N}_2$ . Zu Beginn des Versuchs wurde ein Temperaturprofil von 500 bis 750 °C aufgenommen. Während einer Versuchsdauer von 5 Tagen wurde der Verlauf des  $\text{SO}_2$  - Umsatzes bei 750 °C bestimmt. Anschließend wurde der Katalysator auf seine chemische Zusammensetzung (Röntgenfluoreszenzanalyse) und seine Phasenbestandteile (Röntgendiffraktometeranalyse) untersucht, zu den Ergebnissen vergleiche Tabelle 1.

Tabelle 1:

Katalysator	K	Temperatur
A	90 %	750 °C
B	6,5 %	750 °C
B1	1,0 %	600 bis 700 °C

K = Kristallinitätsgrad von  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,

B1 = der im nachfolgenden Beispiel 2 verwendete Katalysator.

#### Beispiel 2:

In einer Pilotanlage bildete ein kommerzieller Vanadiumkatalysator V1 zusammen mit 50 Gew. -% inerten Füllkörpern ( $\text{SiO}_2$ - Röhrchen) die erste Katalysatorschicht, die zweite Katalysatorschicht bestand aus dem Katalysator B, der im Laufe des Betriebs durch Arsen- Aufnahme zum Katalysator B1 verändert wurde.

Die Versuche wurden in einer modularen Pilotanlage durchgeführt, die zu diesem Zweck in einem Hüttenbetrieb aufgestellt wurde, um unter realen Bedingungen zu testen. Ein Teilstrom des entstaubten Rohgases wurde in einem Strahlwäscher gekühlt und anschließend getrocknet, ehe es vorgewärmt auf 350 °C dem Reaktor zugeführt wurde. Der Gasdurchsatz betrug 200  $\text{Nm}^3/\text{h}$ , das Gas setzte sich aus 20 Vol.-%  $\text{SO}_2$ , 16 Vol.-%  $\text{O}_2$  und 64 Vol.-%  $\text{N}_2$  zusammen.

Durch die Verdünnung des Vanadiumkatalysators mit Füllkörpern konnte die Aktivität der Zündschicht ausreichend gesenkt werden, um die Austrittstemperatur des Gases aus der ersten Katalysatorschicht auf 610 °C zu halten. In der zweiten Katalysatorschicht war der eingesetzte Eisenoxid- Katalysator im Temperaturbereich 600 bis 750 °C aktiv. Während des Betriebs sammelte sich Arsen aus dem Abgas in dem Katalysator an und bildete Eisenarsenat.

Die Hauptkomponenten der verschiedenen Katalysatoren ergeben sich aus nachfolgender Tabelle 2 (in Gew. -%):

Tabelle 2:

Katalysator	$\text{SiO}_2$	V2O5	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{As}_2\text{O}_3$	$\text{Al}_2\text{O}_3$

A	92,0	--	4,1	--	--
B	90,8	--	3,05	5,4	0,42
B1	68,4	0,45	13,6	3,87	0,38
V1	56,1	4,6	1,21	0,66	1,42

Die Zeichnung zeigt ein Fließschema des Verfahrens in der Anwendung zusammen mit einer konventionellen Schwefelsäure-Anlage.

Einer Vorstufe (1) führt man durch die Leitung (2) SO<sub>2</sub>-reiches Gas zu, dem man durch die Leitung (3) O<sub>2</sub>-haltiges Gas (z.B. mit O<sub>2</sub> angereicherte Luft) zugemischt hat. Der SO<sub>2</sub>-Gehalt im Gas der Leitung (2) liegt im Bereich von 15 bis 60 Vol. -% und beträgt zumeist mindestens 18 Vol. -%, das Gas ist vorzugsweise auf Temperaturen von 350 bis 600 °C vorgewärmt. Die Vorstufe (1) besteht aus der ersten Katalysatorschicht (1a) und der zweiten Katalysatorschicht (1b).

Am Eintritt in die Schicht (1a) sorgt man für ein O<sub>2</sub> : SO<sub>2</sub> Volumenverhältnis von mindestens 1 : 2. Ein erstes SO<sub>3</sub>-haltiges Produktgemisch verlässt die Schicht (1b) in der Leitung (6) mit Temperaturen im Bereich von 600 bis 800 °C und vorzugsweise 620 bis 750 °C. Dieses erste Gemisch wird im Abhitzekeessel (7) auf Temperaturen von 50 bis 300 °C gekühlt, dabei kann aus Kühlwasser wertvoller Hochdruckdampf gewonnen werden. Das Gasgemisch tritt dann in einen ersten Absorber (9) ein, der z.B. ähnlich einem Venturiwäscher ausgebildet ist. Schwefelsäure, die aus der Leitung (10) kommt, wird in das Gas eingesprüht, wobei die Konzentration der Schwefelsäure durch Aufnahme von SO<sub>3</sub> erhöht wird. Die im ersten Absorber



(9) gebildete Schwefelsäure fließt durch die Leitung (11) zu einem Sammel-tank (12), die überschüssige Schwefelsäure, deren Konzentration üblicherweise im Bereich von 95 bis 100 Gew. - % liegt, wird in der Leitung (13) abgezogen.

Aus dem Sammel-tank (12) führt man durch die Kreislaufpumpe (15) und die Leitung (16) Schwefelsäure zum ersten Absorber (9) und auch zu einem zweiten Absorber (14), der durch den Kanal (17) mit dem ersten Absorber verbunden ist. SO<sub>3</sub>-haltiges Gas strömt durch den Kanal (17) zum zweiten Absorber (14) und dort aufwärts durch eine Schicht (19) aus Kontaktelementen, die mit Schwefelsäure aus der Leitung (10a) besprüht wird. Wasser wird in der Leitung (20) herangeführt, und die in der Leitung (21) ablaufende Schwefelsäure gelangt ebenfalls in den Sammel-tank (12). Die Absorber (9) und (14) können in der Praxis auch anders als in der Zeichnung dargestellt ausgebildet sein.

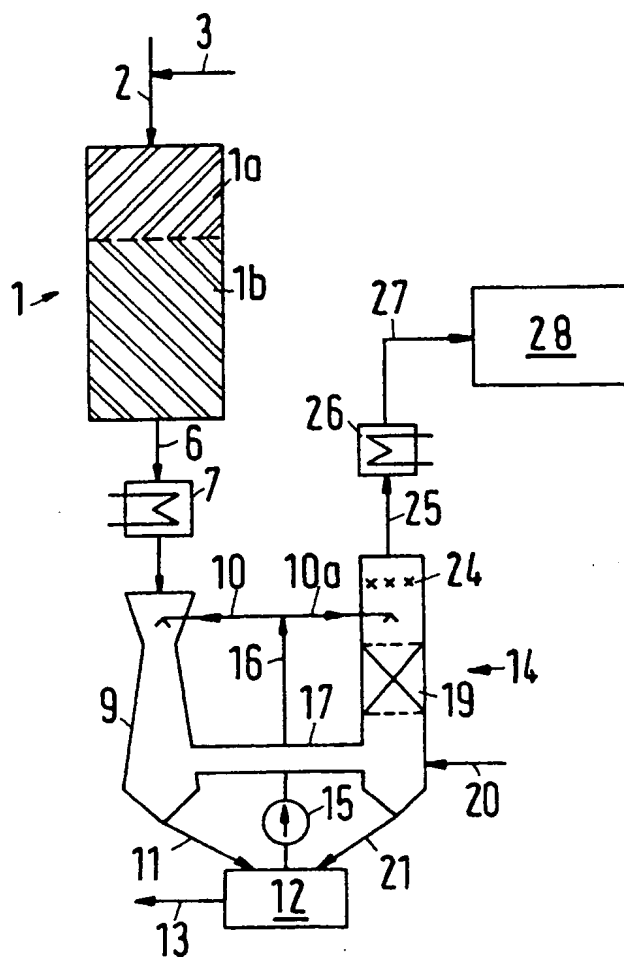
Das im zweiten Absorber (14) aufwärts strömende Gas gibt Schwefelsäuretröpfchen im Tropfenabscheider (24) ab und gelangt dann durch die Leitung (25) zu einen Erhitzer (26), der die Temperatur des Gases auf 380 bis 500 °C anhebt. Das Gas der Leitung (27), das hier auch als zweites Produktgemisch bezeichnet wird, weist üblicherweise eine SO<sub>2</sub>-Konzentration von 3 bis 14 Vol. -% auf. Wegen dieser relativ geringen SO<sub>2</sub>-Konzentration kann es einer konventionellen Schwefelsäure-Anlage (28) aufgegeben werden, die mit üblichen Katalysatoren zur Oxidation von SO<sub>2</sub> zu SO<sub>3</sub> arbeitet. Die Arbeitsweise und der Aufbau einer solchen konventionellen Anlage ist bekannt und zum Beispiel in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5. Auflage, Band A25, Seite 644 bis 664 beschrieben.

Patentansprüche

1. Verfahren zur katalytischen Umsetzung eines Gasgemisches, welches molekularen Sauerstoff und 15 bis 60 Vol. - %  $\text{SO}_2$  enthält, bei Temperaturen im Bereich von 350 bis 800°C beim Hindurchströmen durch eine erste Katalysatorschicht, welche einen Vanadiumpentoxid enthaltenden Katalysator enthält, und unmittelbar anschließend durch eine zweite Katalysatorschicht, welche einen Eisen enthaltenden Katalysator enthält, zum Erzeugen eines  $\text{SO}_3$ -haltigen Produktgases mit einem Volumenverhältnis  $\text{SO}_2 : \text{SO}_3$  von höchstens 0,1, dadurch gekennzeichnet, dass man das Gasgemisch mit einer Eintrittstemperatur von 350 bis 600°C in die erste Katalysatorschicht leitet, dass die erste Katalysatorschicht körnigen V2O5-Katalysator und 20 bis 80 Gew.- % katalytisch inaktives Inertmaterial enthält und dass man das Gasgemisch mit einer Temperatur von 500 bis 750 °C in die zweite Katalysatorschicht leitet.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysator der zweiten Katalysatorschicht mit  $\text{SiO}_2$ - Träger aufgebaut ist und 3 bis 30 Gew. -% Eisenoxid und 3 bis 30 Gew. -% Arsenoxid, bezogen auf die Gesamtmasse des Katalysators, enthält.
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Eisen im Katalysator der zweiten Katalysatorschicht zu mindestens 10 Gew. -% in einer amorphen Struktur gebunden ist.

4. Verfahren nach Anspruch 1 oder einem der folgenden, dadurch gekennzeichnet, dass das aus der zweiten Katalysatorschicht abgezogene  $\text{SO}_3$ -haltige Produktgas zum Entfernen von  $\text{SO}_3$  mit Schwefelsäure in Kontakt gebracht wird, wobei ein Gasgemisch mit einem  $\text{SO}_3$ -Gehalt von 3 bis 30 Vol.-% erzeugt wird, aus welchem man Schwefelsäure erzeugt.

1/1



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PC1/EP 01/04503

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C01B17/79 B01J23/847 B01J23/843

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C01B B01J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 198 00 800 A (METALLGESELLSCHAFT AG) 15 July 1999 (1999-07-15) cited in the application page 2, line 18 - line 41; claims 1-5 page 3, line 44 - line 55 page 4, line 38 - line 43 ---	1, 3, 4
X	DE 22 13 580 B (METALLGESELLSCHAFT AG) 28 June 1973 (1973-06-28) cited in the application column 3, line 37 - column 4, line 2; claims 1,2 -----	1

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*&\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

28 August 2001

Date of mailing of the international search report

04/09/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Hauck, H

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PC1/EP 01/04503

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 19800800 A	15-07-1999	AU 2274499 A BR 9813891 A WO 9936175 A EP 1047497 A	02-08-1999 10-10-2000 22-07-1999 02-11-2000
DE 2213580 B	28-06-1973	AU 471737 B AU 5319073 A CA 985013 A ES 412843 A FR 2176742 A GB 1397045 A JP 49007195 A SE 379187 B US 3897545 A ZA 7301274 A	29-04-1976 12-09-1974 09-03-1976 01-01-1976 02-11-1973 11-06-1975 22-01-1974 29-09-1975 29-07-1975 29-05-1974

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/04503

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 7 C01B17/79 B01J23/847 B01J23/843

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 7 C01B B01J

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 198 00 800 A (METALLGESELLSCHAFT AG) 15. Juli 1999 (1999-07-15) in der Anmeldung erwähnt Seite 2, Zeile 18 - Zeile 41; Ansprüche 1-5 Seite 3, Zeile 44 - Zeile 55 Seite 4, Zeile 38 - Zeile 43 ---	1, 3, 4
X	DE 22 13 580 B (METALLGESELLSCHAFT AG) 28. Juni 1973 (1973-06-28) in der Anmeldung erwähnt Spalte 3, Zeile 37 - Spalte 4, Zeile 2; Ansprüche 1, 2 -----	1

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung: die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung: die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*Z\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

28. August 2001

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

04/09/2001

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040. Tx. 31 651 epo nl.  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Hauck, H

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCI/EP 01/04503

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 19800800 A	15-07-1999	AU 2274499 A	02-08-1999
		BR 9813891 A	10-10-2000
		WO 9936175 A	22-07-1999
		EP 1047497 A	02-11-2000
<hr/>			
DE 2213580 B	28-06-1973	AU 471737 B	29-04-1976
		AU 5319073 A	12-09-1974
		CA 985013 A	09-03-1976
		ES 412843 A	01-01-1976
		FR 2176742 A	02-11-1973
		GB 1397045 A	11-06-1975
		JP 49007195 A	22-01-1974
		SE 379187 B	29-09-1975
		US 3897545 A	29-07-1975
		ZA 7301274 A	29-05-1974
<hr/>			